






# PEROVSKITE TYPE COMPOSITE OXIDE CONTAINING TITANIUM

**Patent number:** WO0035811  
**Publication date:** 2000-06-22  
**Inventor:** OHMORI MASAHIRO (JP); KOTERA AKIHIKO (JP)  
**Applicant:** SHOWA DENKO KK (JP); OHMORI MASAHIRO (JP); KOTERA AKIHIKO (JP)  
**Classification:**  
- international: **B01J13/00; B01J21/06; B01J23/00; B01J35/00; C01G23/00; B01J13/00; B01J21/00; B01J23/00; B01J35/00; C01G23/00; (IPC1-7): C01G23/053**  
- european: **B01J13/00B2D; B01J13/00B14; B01J21/06; B01J23/00B; B01J35/00D; B01J35/00D6; C01G23/00F; C01G23/00F4; Y01N6/00**  
**Application number:** WO1999JP06876 19991208  
**Priority number(s):** JP19980375086 19981211; US19990136217P 19990526

## Also published as:

 EP1148030 (A1)

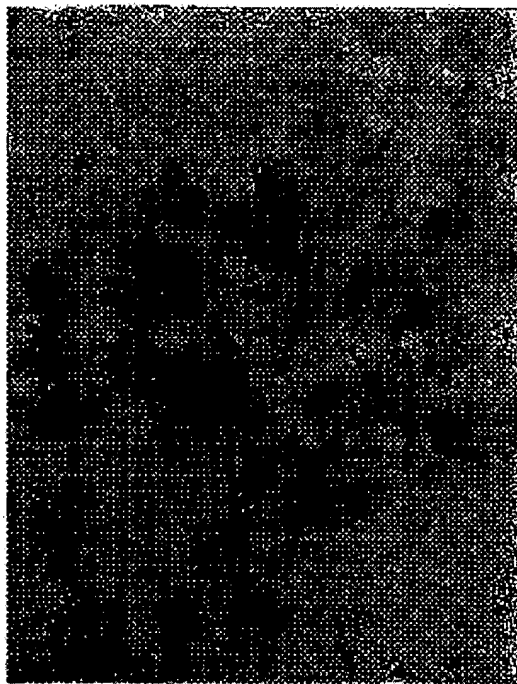
## Cited documents:

 JP7277710  
 JP7291607  
 JP6305729  
 JP11228139  
 JP7069635  
more >>

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO0035811

A perovskite type composite oxide containing titanium which has a composition represented by the general formula (I):  $M(\text{TiO}_3)$  wherein M is at least one element of Ca, Sr, Ba, Pb and Mg, and has a specific surface area of 10 to 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , a specific surface area diameter of primary particles D1, being defined by the formula (II):  $D1 = 6 / \rho S$  wherein  $\rho$  is a density of a particle and S is a specific surface area of the particle, of 10 to 100 nm and a ratio of an average diameter of second particles D2 to D1, D2/D1, of 1 to 10. The perovskite type composite oxide has a small particle diameter and excellent dispersibility, and thus is greatly suitable for use in a functional material such as a dielectric material or a piezoelectric material, a memory, a photocatalyst and the like.



20nm

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



(51) 国際特許分類7 C01G 23/053	A1	(11) 国際公開番号 WO00/35811  (43) 国際公開日 2000年6月22日(22.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06876  (22) 国際出願日 1999年12月8日(08.12.99)  (30) 優先権データ 特願平10/375086 1998年12月11日(11.12.98) JP 60/136,217 1999年5月26日(26.05.99) US  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 大森将弘(OHMORI, Masahiro)(JP/JP) 小寺昭彦(KOTERA, Akihiko)(JP/JP) 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PEROVSKITE TYPE COMPOSITE OXIDE CONTAINING TITANIUM  (54)発明の名称 ペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子、そのゾルと製造方法、および薄膜  <div data-bbox="526 1220 915 1730" data-label="Image"> </div> <div data-bbox="834 1751 883 1793" data-label="Text"> <p>20nm</p> </div> (57) Abstract A perovskite type composite oxide containing titanium which has a composition represented by the general formula (I): $M(\text{TiO}_3)$ wherein M is at least one element of Ca, Sr, Ba, Pb and Mg, and has a specific surface area of 10 to 200 $\text{m}^2/\text{g}$ , a specific surface area diameter of primary particles $D_1$ , being defined by the formula (II): $D_1 = 6/\rho S$ wherein $\rho$ is a density of a particle and S is a specific surface area of the particle, of 10 to 100 nm and a ratio of an average diameter of second particles $D_2$ to $D_1$ , $D_2/D_1$ , of 1 to 10. The perovskite type composite oxide has a small particle diameter and excellent dispersibility, and thus is greatly suitable for use in a functional material such as a dielectric material or a piezo-electric material, a memory, a photocatalyst and the like.		

一般式 (I) で表わされる組成を有し、比表面積が  $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  で、式 (II) で定義される 1 次粒子の比表面積  $D_1$  が  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であって、 $D_1$  と 2 次粒子の平均粒子径  $D_2$  の比  $D_2 / D_1$  が  $1 \sim 10$  であるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子である。

$M(\text{TiO}_3) \cdots (\text{I})$

(式中、M は Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つである。)

$D_1 = 6 / \rho S \cdots (\text{II})$

(式中、 $\rho$  は粒子の密度、S は粒子の比表面積である。)

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、粒径が小さく、分散性に優れているので、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等への応用に最適である。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

ペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子、そのゾルと製造方法、および薄膜

### 技術分野

本発明は、チタン含有複合酸化物粒子、そのゾルと製法、および薄膜に関し、詳しくは、粒径が小さく分散性に優れたペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子およびゾルを提供するものである。

本出願は日本国への特許出願（特願平 10-375086 号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

また、この出願は米国出願番号 60/136,217（出願日：1999 年 5 月 26 日）に基づく出願の利益を主張する。

### 背景技術

チタン酸バリウム等に代表されるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物は誘電材料、積層セラミックコンデンサー、圧電材料、メモリー等の機能材料として広く用いられている。近年、電子部品の小型化、軽量化が進んでいることから、より粒径が小さく分散性に優れたペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子を安価に得る方法の開発が望まれている。また、このような特徴を有するチタン含有複合酸化物粒子は光触媒への応用も期待できる。

ペロブスカイト型チタン含有複合酸化物は、酸化物や炭酸塩を原料とし、それらの粉末をボールミル等で混合した後、約 800℃以上の高温で反応させて製造する固相法や、まず蓚酸複合塩を調製し、これを熱分解してチタン含有複合酸化物を得る蓚酸塩法、金属アルコキシドを原料とし、それらを加水分解して前駆体を得るアルコキシド法、原料を水溶媒中で高温高压として反応させて前駆体を得る水熱合成法等で得られる。その他に、酸化チタン、あるいはその前駆体を調製し、それを溶媒に分散した後、溶液内で目的元素と複合化させる方法（特開平 8-119633 号公報）、四塩化チタン、硫酸チタン等をチタン原料として使用する方法（特開昭 59-39726 号公報）等でも得られる。

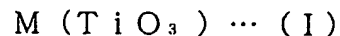
しかしながら、固相法は製造コストが低く工業的には有利ではあるものの、得られる粒子は粒径が大きく、不均一であり、誘電材料、圧電材料等の機能材料には適さない。蔭酸塩法は固相法よりも粒径の小さな粒子が得られるものの、その粒径は0.2～0.5  $\mu\text{m}$ 程度であり、十分ではない。アルコキシド法では、粒径が20～30 nm程度の粒子が得られるが、有機物を原料として用いるために製造コストが高い。また、水熱合成法は高温高压条件下で行うため、専用設備が必要となり、コストが高いという問題がある。

さらに、これらの方法で粒径が小さな粒子が得られても、同時に分散性も良好なものでなければ、溶媒中で凝集してしまい、成形し焼結して製品とした際に誘電材料、圧電材料等の機能材料として十分な特性を発揮できない。さらに、これらのペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子のうち、特に $\text{SrTiO}_3$ は、光触媒活性が期待されているものの、粒径の小さな粒子を得ることは容易ではなく、光触媒活性に優れた粒子を安価に得ることは難しかった。

本発明の目的は、粒径が小さく分散性に優れたペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子およびゾルを安価に提供することである。

#### 発明の開示

本発明は、一般式(Ⅰ)で表わされる組成を有し、比表面積が10～200  $\text{m}^2/\text{g}$ で、式(ⅠⅠ)で定義される1次粒子の比表面積径 $D_1$ が10～100 nmであって、 $D_1$ と2次粒子の平均粒子径 $D_2$ の比 $D_2/D_1$ が1～10であるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子である。



(式中、MはCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つである。)

$$D_1 = 6 / \rho S \cdots (\text{I I})$$

(式中、 $\rho$ は粒子の密度、Sは粒子の比表面積である。)

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、粒径が小さく分散性に優れているので、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等への応用に最適である。

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1で得られた酸化チタンゾル中の酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

図2は、本発明の比較例1で得られた酸化チタンゾル中の酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、一般式(I)で表わされる組成を有するものであって、比表面積が $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、1次粒子の比表面積径 $D_1$ が $10 \sim 100 \text{ nm}$ であって、 $D_1$ と2次粒子の平均粒子径 $D_2$ の比 $D_2 / D_1$ が $1 \sim 10$ である。

1次粒子の比表面積径 $D_1$ は式(11)によって求められるもので、 $\rho$ は粒子の密度、 $S$ はBET法によって測定された粒子の比表面積である。2次粒子の平均粒子径 $D_2$ は、チタン含有複合酸化物粒子を溶媒中に分散し、粒度分布計にて測定した値である。粒度分布は通常、遠心沈降法、エレクトロゾーン法(コールターカウンター)、光散乱法等で測定されるが、感度が良いことから、光散乱法で測定されることが好ましい。算出された $D_2 / D_1$ の値が小さいほど、その粒子群は分散性に優れている。 $D_2 / D_1$ の値は、粒子が球形であれば1未満であることは理論上ありえず、一方、10を越えると1次粒子の分散性が悪く、凝集したものとなるため好ましくない。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、 $D_2 / D_1$ が $1 \sim 10$ であって、1次粒子の分散性に優れたものである。また、このような粒子は、薄膜とした際に透明性に優れるため、メモリーや光触媒へ応用できる。特に、一般式(I)のMがSrである $\text{SrTiO}_3$ は、光触媒として好適である。

これらのペロブスカイト型チタン含有複合酸化物は粒子として使用される他、この粒子が分散したゾルとしても使用される。

$\text{M}(\text{TiO}_3) \cdots (\text{I})$

(式中、MはCa、Sr、Ba、Pb、Mgのうち少なくとも1つである。)

$$D_1 = 6 / \rho S \cdots (11)$$

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明で用いられるブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子は、ブルーカイト型結晶を含有するものであればブルーカイト型の酸化チタン単独、またはルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含んでもよい。ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含む場合、酸化チタン中のブルーカイト型酸化チタンの割合は特に制限はないが、1～100重量%が好ましく、さらに好ましくは10～100重量%、より好ましくは50～100重量%である。これは、液相中で酸化チタン粒子は、不定形よりも結晶性である方が単粒化しやすく、分散性に優れるためである。特にブルーカイト型酸化チタンはルチル型結晶やアナターゼ型結晶よりも分散性に優れているため好ましい。ブルーカイト型酸化チタンが分散性に優れている理由は明らかではないが、ブルーカイト型結晶がルチル型結晶、アナターゼ型結晶よりもゼータ電位が高いことと関係していると考えられる。

ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の製造方法は、アナターゼ型酸化チタン粒子を気相で熱処理する方法や、四塩化チタン、三塩化チタン、チタンアルコキシド、硫酸チタン等のチタン化合物の溶液を中和したり、加水分解したりして、酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルを得る液相での製造方法等がある。

これらの方法のうち、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子が得られる製造方法であれば特に制限はない。しかし、得られた酸化チタン粒子を原料としてチタン含有複合酸化物を製造した場合、粒径が小さく分散性に優れたペロブスカイト型チタン酸化物粒子が得られることから、本発明者らが先に発明したチタン塩を酸性溶液中で加水分解して酸化チタンゾルを得る方法が好ましい。すなわち、75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、75℃以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法（特願平9-231172号）や、75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、硝酸イオン、磷酸イオンのいずれか一方または双方の存在下に、75℃以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン、硝酸イオンおよび磷酸

イオンの合計の濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法（特願平10-132195号）が好ましい。

こうして得られたブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の大きさは、1次粒子の比表面積径が通常5～50nmである。1次粒子の比表面積径が50nmを越えると、これを原料として製造したチタン含有複合酸化物粒子の粒径が大きくなり、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒には適さないものとなる。5nm未満では、酸化チタン粒子を製造する工程での酸化チタン粒子の取り扱いが困難である。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルを製造する場合に、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の代わりに、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルを使用してもよい。酸化チタンゾルは、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られたものであれば、ゾル中の酸化チタン粒子の結晶型に制限はない。

四塩化チタンや硫酸チタン等のチタン塩を酸性溶液中で加水分解すると、中性やアルカリ性の溶液で行うよりも反応速度が抑制されるので、粒子が単粒化し、分散性に優れた酸化チタンゾルが得られる。さらに、塩素イオン、硫酸イオン等の陰イオンが、生成した酸化チタン粒子の内部に取り込まれにくいので、チタン含有複合酸化物粒子を製造する際に、その粒子内への陰イオンの混入を低減することができる。一方、チタン塩を中性やアルカリ性の溶液中で加水分解すると、反応速度が大きくなり、初期に多くの核発生が起こる。そのため、粒径は小さいが分散性が悪い酸化チタンゾルとなり、粒子が雲状に凝集してしまう。このような酸化チタンゾルを原料として、チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルを製造すると、ゾル中の粒子は粒径が小さいが、分散性が悪いものとなる。また、陰イオンがゾル中の酸化チタン粒子の内部に混入しやすくなり、その後の工程でこれらの陰イオンを除去することが難しくなる。

チタン塩を酸性溶液中で加水分解し酸化チタンゾルを得る方法は、溶液が酸性に保持される方法であれば具体的な方法に制限はないが、本発明者が先に発明した、四塩化チタンを原料とし、還流冷却器を取り付けた反応器内で加水分解し、



その際発生する塩素の逸出を抑制し、溶液を酸性に保持する方法（特願平 8-230776 号）が好ましい。

また、原料のチタン塩の酸性溶液中の濃度は  $0.01 \sim 5 \text{ mol/L}$  とすることが好ましい。これは、濃度が  $5 \text{ mol/L}$  を越えると、加水分解の反応速度が大きくなり、粒径が大きく分散性の悪い酸化チタンゾルが得られるためであり、 $0.01 \text{ mol/L}$  未満では、得られるゾル中の酸化チタン粒子濃度が低くなり、生産性が悪くなるためである。

本発明で用いられる Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つを含有する金属塩は、この金属を含有する金属塩であれば、特に制限はない。これらの金属塩は水溶性であることが好ましく、通常、硝酸塩、酢酸塩、塩化物塩等である。また、これらは 1 種類単独で用いてもよく、2 種以上の金属塩を任意の比率で混合して用いてもよい。具体的には、例えば Ba である場合は、塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム等が、Sr である場合は、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム等が用いられる。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの製造方法は、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子、またはチタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルと、Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つを含む金属塩を液相中で反応させることからなる。反応の条件は特に制限はないが、通常、液相をアルカリ性として、アルカリ溶液中で反応させることが好ましい。溶液の pH は好ましくは 13.0 以上であり、特に好ましくは 14.0 以上である。pH を 14.0 以上とすることで、ゾル中に分散しているチタン含有複合酸化物粒子の粒径を小さくできる。

液相をアルカリ性とするためにはアルカリ性化合物を液相に添加する。アルカリ性化合物として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を使用すると、チタン含有複合酸化物粒子中にアルカリ金属が残存し、成形し焼結して製品とした際に誘電材料、圧電材料等の機能材料としての特性が劣る可能性がある。よって、アルカリ性化合物として、水酸化テトラメチルアンモニウム等の有機アルカリ化合物を使用することが好ましい。

反応溶液は、酸化チタン粒子の濃度が、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$  であり、M を含

む金属塩の濃度が金属酸化物に換算して、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ になるように調製されることが好ましい。

このように調製されたアルカリ溶液を、攪拌しながら常圧において、通常、 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度に加熱保持し、反応させる。反応時間は通常、1時間以上であり、好ましくは4時間以上である。ついで、反応終了後のスラリーから、電気透析法、イオン交換法、水洗法、浸透膜を用いる方法等で不純物イオンを除去し、pHを10以下とする。その後、溶液に水や水溶性有機溶剤等を添加して、溶液の固形分濃度を所定の濃度にする。この際、溶液に分散剤、成膜助剤等を添加してもよい。分散剤としては、ポリリン酸、ヘキサメタリン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げられ、成膜助剤としては、ブチルアルコール等のアルコール類、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の水溶性高分子等を用いることができる。

このようにして得られたゾルから分散媒を除去することによって、ペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子を得ることができる。分散媒の除去は、通常、ゾルを濾過する方法、遠心分離する方法、乾燥する方法等によって行われる。この場合、必要に応じて固体を水洗してもよい。また、得られたペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子をさらに焼成してもよい。

乾燥は通常、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 24$ 時間行われる。乾燥の雰囲気は特に制限はないが、通常大気中または減圧中で行われる。焼成はチタン含有複合酸化物の結晶性を向上させるとともに、不純物として残存している塩素イオン、硫酸イオン、リン酸イオン等の陰イオンや、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ化合物を除去するために行われ、通常、 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ で行われる。焼成雰囲気は特に制限はなく、通常、大気中で行われる。

本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの用途には特に制限はないが、このゾル中に分散しているチタン含有複合酸化物粒子は粒径が小さく分散性に優れているため、チタン含有複合酸化物の薄膜を形成するために好ましく使用される。ゾルを使用して薄膜を形成するためには、まず、ペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルに、必要に応じて水や水溶性有機溶剤等を添加して、ゾルの固形分濃度を調整する。ついで、固

形分濃度が調整されたゾルを、セラミック、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材等の基材上に塗布する。そして、この基材上のゾルを乾燥してゾルから分散媒を除去し、必要に応じて焼成し、チタン含有複合酸化物の薄膜を形成し、薄膜が、基材上に積層されている薄膜積層体を得る。このようにして得られた薄膜は、特に透明性に優れるため、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等への応用に最適となる。特に  $\text{SrTiO}_3$  の薄膜は、光触媒として好適である。

### 実施例

以下、本発明を実施例をあげて具体的に説明する。

#### 実施例 1

四塩化チタン（純度 99.9%）濃度が  $0.25 \text{ mol/L}$  の水溶液を還流冷却器付きの反応器に投入し、塩素イオンの逸出を抑制し、酸性に保ちながら沸点付近まで加熱した。その温度で 60 分間保持して四塩化チタンを加水分解し、酸化チタンゾル得た。得られた酸化チタンゾルの、透過型電子顕微鏡写真を、第 1 図に示す。第 1 図から、ゾル中の粒子は粒径約  $15 \text{ nm}$  の単分散の粒子であることがわかった。このゾルを沈降濃縮して得た酸化チタン濃度 10 重量%のゾル 320 g に、塩化バリウム二水和物（国産化学製）97.7 g を溶解させ、さらに 20 重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 600 g を加え、pH を 14 とし、1 時間攪拌した。その後、そのスラリーを  $110^\circ\text{C}$  まで加熱し、4 時間保持して反応を行った。得られたゾルを水洗、濾過、 $150^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥し、微粒子粉体を得た。

この粉体の X 線回折を理学電機（株）製 X 線回折装置（RAD-B ローターフレックス）で調べた結果、得られた粉体は立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  であることがわかった。BET 法で求めた比表面積  $S$  は  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、(I I) 式より算出された比表面積径  $D_1$  は  $0.03 \mu\text{m}$  であった。また、この粉体を水中に分散させて大塚電子製光散乱型粒度分布測定装置（ELS-8000）で測定した平均粒子径  $D_2$  が  $0.21 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は 7.0 であった。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして粒径約 8 nm の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ比表面積  $S$  は  $46 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.02 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.19 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2 / D_1$  は 9.5 であった。

## 実施例 3

四塩化チタンのかわりに硫酸チタンを使用し、塩素イオンのかわりに硫酸イオンの逸出を抑制した以外は、実施例 1 と同様にして粒径約 10 nm の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.03 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.22 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2 / D_1$  は 7.3 であった。

## 実施例 4

実施例 1 と同様にして粒径約 15 nm の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて、塩化バリウムのかわりに塩化ストロンチウム 6 水和物  $106.7 \text{ g}$  を用いた以外は、実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{SrTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $28 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.05 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.10 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2 / D_1$  は 2 であった。

## 実施例 5

実施例 1 と同様にして粒径約 15 nm の単分散の粒子よりなる酸化チタンゾルを調製した。このゾルを用いて、塩化バリウムのかわりに塩化ストロンチウム 6 水和物  $106.7 \text{ g}$  を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、pH が

14のチタン酸ストロンチウムゾルを得た。このゾルのチタン酸ストロンチウム濃度は7重量%であった。

次にこのゾルを冷却後、電気透析を行って、残存するアンモニウム塩、塩素等を除去し、pHを8とした。電気透析は、膜プロセスエンジニアリング（株）製、セレミオンME-0型を用いた。

ついで、このゾルの一部を真空乾燥器で乾燥し、立方晶ペロブスカイト型の $\text{SrTiO}_3$ 微粒子粉体を得た。この粉体を実施例1と同様にして調べたところ、比表面積 $S$ は $29\text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積径 $D_1$ は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $D_2$ は $0.08\text{ }\mu\text{m}$ であったので、両者の比 $D_2/D_1$ は1.6であった。

残りの7重量%のチタン酸ストロンチウムゾルにエチルアルコールを添加して、チタン酸ストロンチウム濃度を5重量%に調整した後、成膜助剤のポリビニルアルコールをゾルの重量に対して500ppm添加した。

こうして得られた成膜用ゾルをディップコートでガラス板上に塗布後乾燥し、さらに $500^\circ\text{C}$ で1時間空気中で焼成し、ガラス基材上にチタン酸ストロンチウム薄膜を形成し、薄膜積層体を得た。ガラス基材上の薄膜の厚さは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、この薄膜を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、チタン酸ストロンチウム薄膜中の粒子の粒径は $0.043\text{ }\mu\text{m}$ であった。

ついで、得られた薄膜積層体の透明性と光触媒能を以下の方法で評価した。結果を表1に示す。なお、透明性は（有）東京電色技術センター製のヘイズメーターを用いて、JIS K6718に準拠した方法で測定し、3段階で評価した。また、光触媒能は、赤インク数滴を薄膜積層体のチタン酸ストロンチウム薄膜上に塗布し、波長 $365\text{ nm}$ における紫外線強度が $2.1\text{ mW}/\text{cm}^2$ であるブラックライトを用いて紫外線を30分照射して、赤インクの退色の度合いを目視で判断し、3段階で評価した。

表 1

	透明性	光触媒能
実施例 5	◎	◎
比較例 4	×	×

表 1 中、記号は以下の内容を示す。

・ 透明性

◎…ヘイズ率 2.0 % 未満

○…ヘイズ率 2.0 % 以上 5.0 % 未満

×…ヘイズ率 5.0 % 以上

・ 光触媒能

◎…良く退色している。

○…退色していない部分がある。

×…退色していない。

### 比較例 1

四塩化チタン（純度 99.9 %）濃度が 2.5 mol/L の水溶液に水酸化アンモニウムを添加し、pH を 7 とした溶液を、還流冷却器付きの反応器に投入した以外は実施例 1 と同様にして酸化チタンゾル得た。得られた酸化チタンゾルの透過型電子顕微鏡写真を、図 2 に示す。図 2 から、ゾル中の一次粒子は粒径約 5 nm の凝集した粒子であることがわかった。このゾルを用いて実施例 1 と同様にして、立方晶ペロブスカイト型の BaTiO<sub>3</sub> 微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は 58 m<sup>2</sup>/g、比表面積径  $D_1$  は 0.02  $\mu$ m、平均粒径  $D_2$  が 0.25  $\mu$ m であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は 12.5 であった。

## 比較例 2

酸化チタンとして市販の酸化チタンゾル（昭和タイタニウム製 F-4、比表面積  $28 \text{ nm}^2/\text{g}$ ）を超音波によって十分に分散させた 10 重量% 水溶液 320 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.04 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.44 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は 11.0 であった。

## 比較例 3

四塩化チタン（純度 99.9%）濃度  $2.5 \text{ mol/L}$  の水溶液に、水溶液内のチタンと等モルになるように硝酸バリウムを加え、さらに水酸化カリウムを添加して pH を 13.5 とした溶液を攪拌しながら沸点付近まで加熱し、4 時間保持して反応を行った。得られたスラリーを水洗、濾過、 $150^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥して立方晶ペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を実施例 1 と同様にして調べたところ、比表面積  $S$  は  $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比表面積径  $D_1$  は  $0.04 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2$  は  $0.45 \mu\text{m}$  であったので、両者の比  $D_2/D_1$  は 11.3 であった。

## 比較例 4

市販のチタン酸ストロンチウム（共立窯業製 ST-HP-1、比表面積  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_1 = 0.1 \mu\text{m}$ 、平均粒子径  $D_2 = 1.5 \mu\text{m}$ 、 $D_1/D_2 = 15$ ）に、水とエチルアルコールを添加して、実施例 5 と同様に、チタン酸ストロンチウム濃度を 5 重量% に調整した後、成膜助剤のポリビニルアルコールをゾルの重量に対して 500 ppm 添加した。

こうして得られた成膜用ゾルを使用して、実施例 5 と同様にガラス基材上にチタン酸ストロンチウム薄膜を形成し、薄膜積層体を得た。ガラス基材上の薄膜の厚さは  $3 \mu\text{m}$  であった。また、この薄膜を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、チタン酸ストロンチウム薄膜中の粒子の粒径は  $1.5 \mu\text{m}$  であった。

ついで、得られた薄膜積層体の透明性と光触媒能を実施例 5 と同様にして調べた。結果を表 1 に示す。

以上のように、本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子およびゾルは、粒径が小さく分散性に優れたものであった。このような粒子およびゾルを安価な四塩化チタン、硫酸チタンを原料として製造することができた。さらにチタン含有複合酸化物が、チタン酸ストロンチウムである場合には高い光触媒能を有していた。

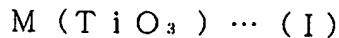
#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子は、比表面積が  $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  で、1 次粒子の比表面積径  $D_1$  が  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であって、 $D_1$  と、2 次粒子の平均粒子径  $D_2$  の比  $D_2 / D_1$  が  $1 \sim 10$  であり、粒径が小さく分散性に優れたものであるので、誘電材料、圧電材料等の機能材料や、メモリー、光触媒等への応用に最適である。



## 請求の範囲

1. 一般式 (I) で表わされる組成を有し、比表面積が  $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  で、式 (I I) で定義される 1 次粒子の比表面積径  $D_1$  が  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であって、 $D_1$  と 2 次粒子の平均粒子径  $D_2$  の比  $D_2 / D_1$  が  $1 \sim 10$  であるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子。



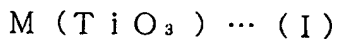
(式中、M は Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つである。)

$$D_1 = 6 / \rho S \cdots (\text{I I})$$

(式中、 $\rho$  は粒子の密度、S は粒子の比表面積である。)

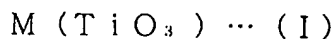
2. 請求項 1 に記載のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾル。

3. ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子と、Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうちの少なくとも 1 つを含む金属塩を液相中で反応させる、一般式 (I) で表わされるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの製造方法。



(式中、M は Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つである。)

4. チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルと、Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つを含む金属塩を液相中で反応させる、一般式 (I) で表わされるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子が分散しているゾルの製造方法。



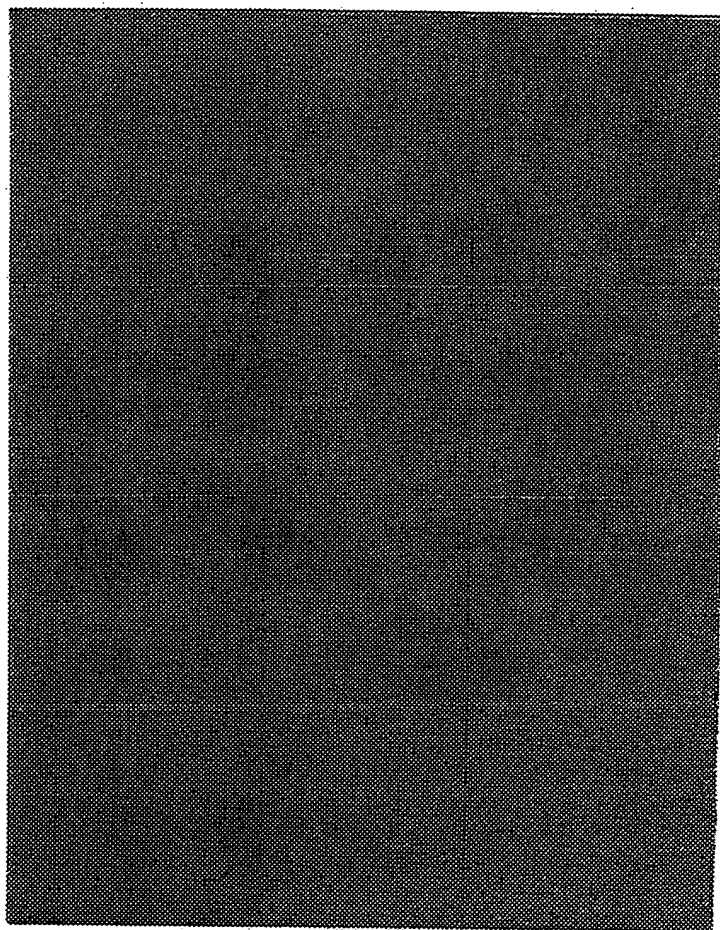
(式中、M は Ca、Sr、Ba、Pb、Mg のうち少なくとも 1 つである。)

5. 請求項 3 または 4 に記載の製造方法で得られたゾル。

6. 請求項 5 に記載のゾルから分散媒を除去して得られるペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子。
7. 液相が、アルカリ性である請求項 3 または 4 に記載のゾルの製造方法。
8. 請求項 2 に記載のゾルから形成された薄膜。
9. 請求項 5 に記載のゾルから形成された薄膜。
10. 請求項 8 に記載の薄膜が、基材上に積層されている薄膜積層体。
11. 請求項 9 に記載の薄膜が、基材上に積層されている薄膜積層体。
12. 基材が、セラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材、コンクリートのいずれかである請求項 10 に記載の薄膜積層体。
13. 基材が、セラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材、コンクリートのいずれかである請求項 11 に記載の薄膜積層体。
14. M が S r である請求項 1 に記載のペロブスカイト型チタン含有複合酸化物粒子。
15. M が S r である請求項 8 に記載の薄膜。
16. M が S r である請求項 9 に記載の薄膜。

1 / 2

⊗ 1



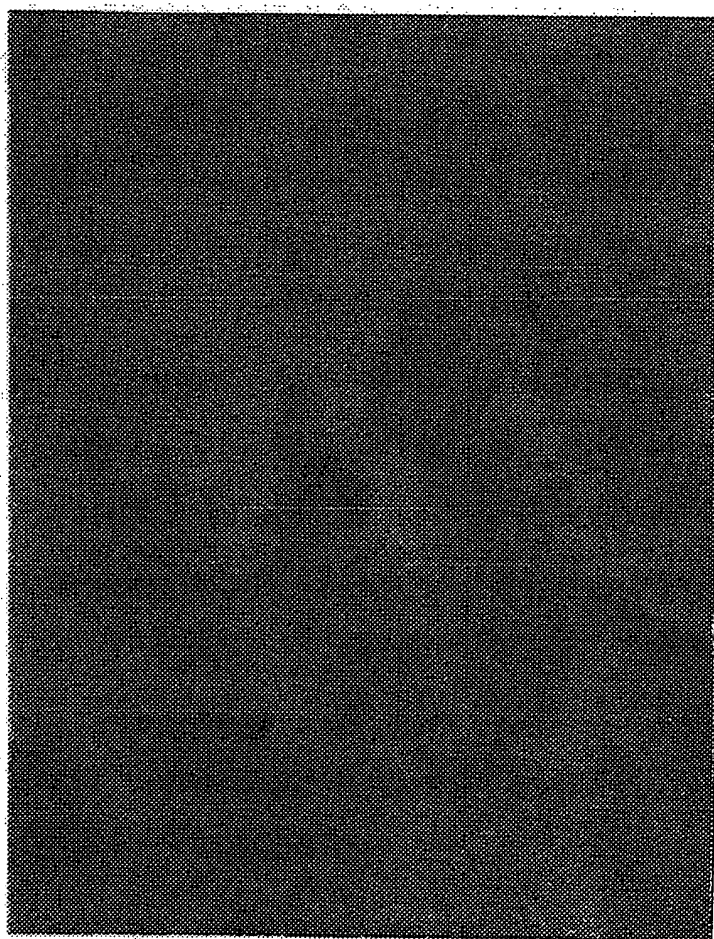
20nm

BEST AVAILABLE COPY.

BEST AVAILABLE COPY

2 / 2

図 2



20nm

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06876

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/053, C01G23/04, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 07-277710, A (Kyowa Kagaku Kogyo K.K.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims; Par. No. [0008]; example (Family: none)	1, 2, 14
X	JP, 07-291607, A (Murata MFG. Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Claims; Par. Nos. [0025], [0038] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 6, 7, 14
X	JP, 06-305729, A (Chitan Kogyo K.K.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims; Par. No. [0002]; example (Family: none)	4-7, 9, 11, 13, 16
PX	JP, 11-228139, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims; Par. No. [0002]; example (Family: none)	4-7, 9, 11, 13, 16
X	JP, 07-069635, A (Chitan Kogyo K.K.), 14 March, 1995 (14.03.95), Claims; Par. Nos. [0002] to [0005], [0013]; example (Family: none)	4-7, 9, 11, 13, 16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 February, 2000 (23.02.00)

Date of mailing of the international search report  
07 March, 2000 (07.03.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-298769, A (Kansai Shin Gijutsu Kenkyusho K.K.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; example (Family: none)	1-16
A	JP, 10-286537, A (Toto Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims; Par. No. [0008]; example (Family: none)	1-16

BEST AVAILABLE COPY

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06876

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C01G23/053

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C01G23/053, C01G23/04, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 07-277710, A(協和化学工業株式会社) 24. 10月. 1995(24. 10. 95) 特許請求の範囲, 【0008】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 14
X	JP, 07-291607, A(株式会社村田製作所) 07. 11月. 1995(07. 11. 95) 特許請求の範囲, 【0025】, 【0038】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 6, 7, 14
X	JP, 06-305729, A(チタン工業株式会社) 01. 11月. 1994(01. 11. 94) 特許請求の範囲, 【0002】, 実施例 (ファミリーなし)	4-7, 9, 11, 13, 16
P X	JP, 11-228139, A(株式会社豊田中央研究所) 24. 8月. 1999(24. 08. 99) 特許請求の範囲, 【0002】, 実施例 (ファミリーなし)	4-7, 9, 11, 13, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 02. 00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
大工原 大二

二  
三  
四

4 G

9 3 4 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 07-069635, A(チタン工業株式会社) 14. 3月. 1995(14. 03. 95)特許 請求の範囲, 【0002】 - 【0005】, 【0013】, 実施例 (ファミリーなし)	4-7, 9, 11, 13, 16
A	JP, 10-298769, A(株式会社関西新技術研究所) 10. 11月. 1998(10. 11. 98)特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 10-286537, A(東陶機器株式会社) 27. 10月. 1998(27. 10. 98)特許 請求の範囲, 【0008】, 実施例 (ファミリーなし)	1-16